

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 9 月 30 日 (30.09.2004)

PCT

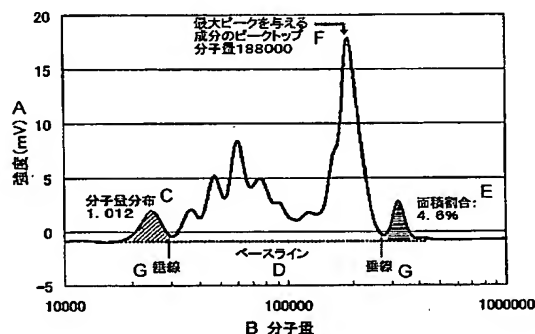
(10) 国際公開番号
WO 2004/083269 A1

- (51) 国際特許分類: C08F 297/04, 8/00, C08L 53/02 (72) 発明者; および
(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/003752 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 栗村 啓之
(22) 国際出願日: 2004 年 3 月 19 日 (19.03.2004) (KURIMURA, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒1948560 東京都町
(25) 国際出願の言語: 日本語 田市旭町 3 丁目 5 番 1 号 電気化学工業株式会社 中
(26) 国際公開の言語: 日本語 央研究所内 Tokyo (JP). 渡邊 淳 (WATANABE, Jun)
(30) 優先権データ: 特願2003-075468 2003 年 3 月 19 日 (19.03.2003) JP [JP/JP]; 〒1948560 東京都町田市旭町 3 丁目 5 番 1 号
電気化学工業株式会社 中央研究所内 Tokyo (JP). 大塚
健史 (OTSUKA, Takeshi) [JP/JP]; 〒1948560 東京都
町田市旭町 3 丁目 5 番 1 号 電気化学工業株式会社
中央研究所内 Tokyo (JP). 鈴木 茂 (SUZUKI, Shigeru)
[JP/JP]; 〒1948560 東京都町田市旭町 3 丁目 5 番 1 号
電気化学工業株式会社 中央研究所内 Tokyo (JP). 尾
田 威 (ODA, Takeshi) [JP/JP]; 〒1948560 東京都町田
市旭町 3 丁目 5 番 1 号 電気化学工業株式会社 中央
研究所内 Tokyo (JP). 清水 紀弘 (SHIMIZU, Norihiro)
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 電
気化学工業株式会社 (DENKI KAGAKU KOGYO
KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1008455 東京都千
代田区有楽町 1 丁目 4 番 1 号 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: BLOCK COPOLYMER MIXTURE CONTAINING STAR-BRANCHED BLOCK COPOLYMER

(54) 発明の名称: 分岐状ブロック共重合体を含有するブロック共重合体混合物



(57) Abstract: A block copolymer mixture containing a star-branched block copolymer which mixture is excellent in the balance between transparency and impact resistance and can give molded articles which do not suffer from anisotropy and therefore exhibit improved impact resistance even when the articles are produced by injection molding under high shearing. A block copolymer mixture containing a star-branched block copolymer which mixture contains three kinds of vinyl aromatic hydrocarbon polymer blocks (S1, S2 and S3) different in molecular weight, characterized in that the molecular weight distribution of the mixture of the blocks S1, S2 and S3 falls within a specific range and that in the gel permeation chromatogram of the mixture of the blocks S1, S2 and S3, M1/M3 and M2/M3 fall within specific ranges wherein M1, M2 and M3 are the peak-top molecular weights of the blocks S1, S2 and S3 respectively.

(57) 要約: 透明性と耐衝撃性のバランスに優れ、特に高剪断下で射出成形を行なった成形品に異方性を生じ難くすることにより、耐衝撃性に優れた分岐状ブロック共重合体を含有するブロック共重合体混合物を提供すること。分子量の異なる3種のビニル芳香族炭化水素を単量体単位とする重合体ブロックを有し、そのビニル芳香

[続葉有]



[JP/JP]; 〒1948560 東京都町田市旭町3丁目5番1号
電気化学工業株式会社 中央研究所内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒1010042 東京都千代田区神田東松下町3番地 鳥本鋼業ビル Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

族炭化水素を単量体単位とする重合体ブロックS1、S2及びS3の混合物の分子量分布がある特定の範囲にあり、3種の該重合体ブロックS1、S2及びS3の混合物のゲルパーミエーションクロマトグラムにおいて、それぞれのピークトップ分子量をM1、M2、M3とすると、M1/M3及びM2/M3がある特定の範囲にあることを特徴とする分岐状ブロック共重合体を含むブロック共重合体混合物。

明 細 書

分岐状ブロック共重合体を含有するブロック共重合体混合物

技術分野

本発明は、共役ジエンとビニル芳香族炭化水素化合物との新規な分岐状ブロック共重合体を含有するブロック共重合体混合物に関する。とりわけ、透明性及び耐衝撃性に優れ、ブロック共重合体混合物単独としても、また、他の各種熱可塑性樹脂と配合しても有用である分岐状ブロック共重合体を含有するブロック共重合体混合物に関する。

背景技術

ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンからなり、ビニル芳香族炭化水素含有量が比較的高いブロック共重合体は、その透明性や耐衝撃性等の特性を利用して、射出成形用途や、シート、フィルム等の押出成形用途等に幅広く使用されている。とりわけブロック共重合体及びブロック共重合体を配合したスチレン系重合体組成物は、透明性、耐衝撃性等に優れることから、いくつかの提案がなされている。

例えば、カップリングに先立つ2つの線状共重合体におけるビニル置換芳香族炭化水素ブロックの高分子量成分と低分子量成分の数平均分子量の比を3～7とした分岐状ブロック共重合体およびその製造方法が特開昭53-000286号公報に記載される。そして3つ以上のビニル芳香族炭化水素を単量体単位とする重合体ブロックを有する分岐状ブロック共重合体とその製造方法が特開平07-173232号公報に記載される。更には、ビニル置換芳香族炭化水素ブロック部の分子量分布を2.3～4.5とした線状共重合体組成物、あるいはビニル置換芳香族炭化水素ブロック部の分子量分布が2.8～3.5で、かつブレンドによって製造される分岐状ブロック共重合体組成物が特開昭52-078260号公報に記載される。また、ビニル芳香族炭化水素ブロック部の分子量分布を2.8～3.5の範囲外とした分岐状ブロック共重合体を組み合わせる方法が特開昭57-028150号公報に記載されている。

しかし、これらの方法では、ブロック共重合体及びそれを用いた各種熱可塑性樹脂との組成物は透明性と耐衝撃性等のバランスが悪く、特に射出成形は高剪断下で成形を行なうため成形品に異方性を生じやすく、ある一方に対して強度が弱くなる等成形品として十分なものではなかった。

発明の開示

本発明者らはかかる現状に鑑み、押出し成形品やブロー成形品だけでなく、射出成形品においても透明性と耐衝撃性等のバランスに優れるブロック共重合体組成物を得るべく種々の検討を行った結果、分子量の異なる少なくとも3種のビニル芳香族炭化水素を単量体単位とする重合体ブロックを有し、そのビニル芳香族炭化水素を単量体単位とする重合体ブロックS1、S2及びS3（数平均分子量が $S1 > S2 > S3$ 。）の混合物の分子量分布がある特定の範囲にあり、少なくとも3種の該重合体ブロックS1、S2及びS3の混合物のゲルパーミエーションクロマトグラムにおいて、S1、S2及びS3に対応する成分のピークトップ分子量をM1、M2、

M3とするとき、M1/M3及びM2/M3がある特定の範囲にあることを特徴とする分岐状ブロック共重合体を含有するブロック共重合体混合物は、射出成形品においても透明性を悪化することなく耐衝撃性が極めて改良されることを見出し、本発明をなすに至った。

すなわち、本発明は、分岐状ブロック共重合体を主成分として含有するブロック共重合体混合物であって、該ブロック共重合体混合物は単量体単位として55～95質量%のビニル芳香族炭化水素および5～45質量%の共役ジエンからなり、かつ該分岐状ブロック共重合体を含有するブロック共重合体混合物は、カップリングに先立つ線状ブロック共重合体下記一般式



(式中、S1、S2及びS3はビニル芳香族炭化水素を単量体単位とする重合体ブロック、Bは共役ジエンを単量体単位とする重合体ブロック、Liはリチウムからなるリビング活性部位であり、数平均分子量は $S1 > S2 > S3$ である。)で表されるリビング活性部位をカップリングすることによって生成され、更に、

①ビニル芳香族炭化水素を単量体単位とする重合体ブロックS1、S2及びS3の混合物の分子量分布(M_w/M_n)が3.25～6の範囲にあり、

②それら重合体ブロックS1、S2及びS3の混合物のゲルパーミエーションクロマトグラムにおいて、S1、S2及びS3に対応する成分のピークトップ分子量をそれぞれM1、M2、M3とするとき、 $M1/M3$ が1.3～2.5の範囲にあり、 $M2/M3$ が2～4の範囲にある、

ことを特徴とする該分岐状ブロック共重合体を含有するブロック共重合体混合物に関する。

図面の簡単な説明

図1は、エポキシ化油脂残基に存在するエポキシ基に由来するメチンプロトン(図1の●印のついたプロトン)。なお、図中、x及びyは0以上の整数、P=1、2、又は3、Rはポリマー鎖である。

図2は、エポキシ化油脂残基に存在する開環したエポキシ基残基に由来するメチンプロトン(図2の◎印のついたプロトン)。なお、図中、x及びyは0以上の整数、P=1、2、又は3、Rはポリマー鎖である。

図3は、ブロック共重合体混合物の測定条件2による測定で得たクロマトグラム。なお、図中、分子量分布及び面積割合はそれぞれ以下を表わす。

分子量分布：(a)ピークトップ分子量が2万～5万の範囲にあり、かつ(b)全ピーク面積に対する面積割合が3～15%の範囲にあるピークのなかでピークトップ分子量が最小の値を有すピーク(斜線部)の分子量分布(M_w/M_n)のこと。
面積割合：ピークトップ分子量が20万～38万の範囲にあるピークのなかでピークトップ分子量が最大の値を有すピーク(横線部)の、全ピーク面積に対する面積割合のこと。

発明を実施するための最良の形態

本発明における分岐状ブロック共重合体とは、スターポリマー或いはラジアルポリマーと一般に呼ばれるものであり、線状ポリマー鎖の片末端同士がたばねられて結合して出来た星型ポリマーのことをいう。本発明のブロック共重合体は分岐状であるために成形加工性が優れるという利点がある。

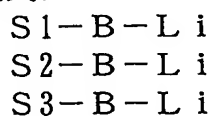
本発明の分岐状ブロック共重合体を含有するブロック共重合体混合物に用いられるビニル芳香族炭化水素としては、スチレン、*o*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-*tert*ブチルスチレン、1, 3-ジメチルスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン等が挙げられる。好ましい例としてはスチレンが挙げられる。これら1種のみならず2種以上の混合物として用いても良い。

また、共役ジエンとしては、炭素数が4ないし8の1対の共役二重結合を有するジオレフィンであり、例えば、1, 3-ブタジエン, 2-メチル-1, 3-ブタジエン (イソプレン), 2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン, 1, 3-ペンタジエン, 1, 3-ヘキサジエン等が挙げられる。好ましい例としては、1, 3-ブタジエン, イソプレンが挙げられる。これら1種のみならず2種以上の混合物として用いても良い。

本発明の分岐状ブロック共重合体を含有するブロック共重合体混合物は、共重合体混合物の全質量に基づいて、単量体単位として55～95質量%のビニル芳香族炭化水素および5～45質量%の共役ジエンからなる。該分岐状ブロック共重合体を含有するブロック共重合体混合物が、単量体単位として95質量%を超えるビニル芳香族炭化水素および5質量%未満の共役ジエンからなる場合は、得られる分岐状ブロック共重合体を含有するブロック共重合体混合物は耐衝撃性が劣るようになり、好ましくない。一方、該分岐状ブロック共重合体を含有するブロック共重合体混合物が、単量体単位として55質量%未満のビニル芳香族炭化水素および45質量%を超える共役ジエンからなる場合も、得られる分岐状ブロック共重合体を含有するブロック共重合体混合物は透明性、成形加工性、剛性、熱安定性等が劣るようになり、やはり好ましくない。

なお該分岐状ブロック共重合体を含有するブロック共重合体混合物が、共重合体の全質量に基づいて、単量体単位として60～85質量%のビニル芳香族炭化水素および15～40質量%の共役ジエンからなると、得られる分岐状ブロック共重合体を含有するブロック共重合体混合物は耐衝撃性および透明性のバランスが一層良好になり好ましい。特に、単量体単位として65～75質量%のビニル芳香族炭化水素および25～35質量%の共役ジエンからなると、得られる分岐状ブロック共重合体を含有するブロック共重合体混合物の耐衝撃性、透明性、成形加工性等の物性バランスがなお一層良好になり、さらに好ましい。

本発明の分岐状ブロック共重合体を含有するブロック共重合体混合物は、下記一般式、



(式中、S1及びS2及びS3はビニル芳香族炭化水素を単量体単位とする重合体ブロック、Bは共役ジエンを単量体単位とする重合体ブロック、Liはリチウムからなるリビング活性部位であり、数平均分子量が $S1 > S2 > S3$ である。)で表されるリビング活性部位をカップリングによって生成される。

即ち該分岐状ブロック共重合体を含有するブロック共重合体混合物は、数平均分子量の異なるビニル芳香族炭化水素を単量体単位とする特定の重合体ブロックを少なくとも3種有しており、これにより本発明の分岐状ブロック共重合体を含有するブロック共重合体混合物は、耐衝撃性、透明性、成形加工性等の物性バランスが非常に優れるようになる。また該重合体ブロックを3種有することにより、ポリスチレン等のようなスチレン系樹脂との相容性も良好になるため、該ブロック共重合体を含有するブロック共重合体混合物とスチレン系樹脂を混合して得られる樹脂組成物の耐衝撃性、透明性、成形加工性等の物性バランスも良好なものになる。このよ

うに本発明のブロック共重合体混合物には、分子量の異なるビニル芳香族炭化水素を単量体単位とする特定の重合体ブロックが少なくとも3種あることが必須である。

これに加えて、ビニル芳香族炭化水素を単量体単位とする重合体ブロックSと共役ジエンを単量体単位とする重合体ブロックBから構成される上記一般式で表されるポリマー鎖がカップリングすることのできる該共役ジエン重合体ブロック構造が、該分岐状ブロック共重合体中に導入されることにより、該分岐状ブロック共重合体を含有するブロック共重合体混合物およびこれとスチレン系樹脂との混合樹脂組成物の耐衝撃性、透明性、成形加工性が格別に向上する効果が得られる。

なお本発明の範囲外の構造である、分子量の異なる1種乃至2種のビニル芳香族炭化水素を単量体単位とする重合体ブロックを有する分岐状ブロック共重合体を含有するブロック共重合体混合物では、耐衝撃性、透明性、成形加工性等の物性バランスに劣り、またスチレン系樹脂との相容性も不良な場合があり、好ましくない。

また、上記一般式においてビニル芳香族炭化水素を単量体単位とする重合体ブロックS1、S2及びS3の混合物の分子量分布は3.25～6の範囲にあることが本発明においては必須である。該重合体ブロック混合物の分子量分布がこの範囲にあると、該重合体ブロック混合物とポリスチレンを始めとするスチレン系樹脂との相容性が良好になるために、該分岐状ブロック共重合体を含有するブロック共重合体混合物とスチレン系樹脂を混合して得られる樹脂組成物の耐衝撃性及び透明性が著しく優れたものになる。該重合体ブロック混合物S1、S2及びS3の分子量分布が3.25～6の範囲から外れた場合は、該分岐状ブロック共重合体を含有するブロック共重合体混合物とスチレン系樹脂を混合して得られる樹脂組成物は十分な耐衝撃性及び透明性が同時に発現せず、好ましくない。

ところで、該重合体ブロック混合物S1、S2及びS3の分子量分布が3.25～6の範囲にある本発明の分岐状ブロック共重合体を含有するブロック共重合体混合物のなかでも、該分子量分布が3.25～4.5の範囲にある分岐状ブロック共重合体を含有するブロック共重合体混合物は、該分岐状ブロック共重合体を含有するブロック共重合体混合物そのもの、或いは該分岐状ブロック共重合体を含有するブロック共重合体混合物とスチレン系樹脂を混合して得られる樹脂組成物の特性として、全光線透過率や曇度といった透明性と落錘試験等で評価される面衝撃性とのバランスが一段と優れている。一方、該分子量分布が4.5～6の範囲にある分岐状ブロック共重合体を含有するブロック共重合体混合物については、該分岐状ブロック共重合体を含有するブロック共重合体混合物そのもの、或いは該分岐状ブロック共重合体を含有するブロック共重合体混合物とスチレン系樹脂を混合して得られる樹脂組成物の特性として、全光線透過率や曇度といった透明性は若干劣るものの、シャルピー衝撃試験等で評価されるノッチ存在下の耐衝撃性が特段に優れている。

このように本発明では、該重合体ブロック混合物S1、S2及びS3の上記分子量分布を3.25～6の範囲で適切にコントロールすることによって、様々な特性を有する材料設計が可能であることが特徴となっている。

特に透明性と面衝撃性とのバランスが一段と優れている分岐状ブロック共重合体を含有するブロック共重合体混合物を与える該分子量分布は3.25～4.5、より好ましくは3.5～4.5の範囲、更に好ましくは3.5～4の範囲が挙げられる。

一方、特にノッチ存在下の耐衝撃性が特段に優れている分岐状ブロック共重合体を含有するブロック共重合体混合物を与える該分子量分布は4.5～6、より好ましくは4.5～5.5の範囲が、更に好ましくは4.5～5の範囲が挙げられる。

なお、該ビニル芳香族炭化水素を単量体単位とする重合体ブロックS1、S2及びS3の混合物を分取するには、Polymer, vol.22, 1721 (1981)、Rubber Chemistry and Technology, vol. 59, 16 (1986) 或いはMacromolecules, vol. 16, 1925 (1983)等に記載されるように、該分岐状ブロック共重合体を含有するブロック共重合体混合物をオゾン分解した後に水素化リチウムアルミニウムで還元して生じるポリマー分として得る方法、或いは、該分岐状ブロック共重合体を含有するブロック共重合体混合物の製造過程において該重合体ブロックS1、S2及びS3の重合が完結した直後に重合液をサンプリングする方法によればよく、好ましくは後者の方法が採用される。

このようにして分取された該重合体ブロック混合物のゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) の測定条件としては、理論段数32000段以上のGPCカラムで測定する。

より具体的には、下記の測定条件1が挙げられる。

[測定条件1]

溶媒 (移動相) : THF

流速 : 1.0 ml/min

設定温度 : 40℃

カラム構成 : 東ソー社製TSKguardcolumn MP (×L) 6.0mmID×4.0cm
1本、および東ソー社製TSK-GEL MULTIPORE
HXL-M 7.8mmID×30.0cm (理論段数16000段) 2本
をTSKguardcolumnMP (×L)、TSK-GEL MULTIPORE
HXL-M、TSK-GEL MULTIPORE
HXL-Mの順序で計3本使用 (全体として理論段数32000段)、

サンプル注入量 : 100 μL (試料液濃度1 mg/ml)

送液圧力 : 39 kg/cm²

検出器 : RI 検出器

さらに本発明で得られる分岐状ブロック共重合体を含有するブロック共重合体混合物においては、上記一般式における重合体ブロックS1、S2及びS3のゲルパーミエーションクロマトグラムにおいて、S1、S2及びS3に対応する成分のピークトップ分子量をそれぞれM1、M2、M3とすると、M1/M3が1.3～2.5の範囲にあり、かつ、M2/M3が2～4の範囲にあることが必須である。M1/M3が1.3～2.5の範囲にあり、かつ、M2/M3が2～4の範囲にあると、得られる該分岐状ブロック共重合体を含有するブロック共重合体混合物およびこれとスチレン系樹脂との混合樹脂組成物の耐衝撃性が向上する。更に好ましいM1/M3及びM2/M3の範囲の組み合わせとして、それぞれ1.4.5～2.4.5の範囲、2.1～3.6の範囲の組み合わせが挙げられる。

なおM1/M3が13～25の範囲に無い場合、又はM2/M3が2～4の範囲に無い場合は、得られる該分岐状ブロック共重合体を含有するブロック共重合体混合物およびこれとスチレン系樹脂との混合樹脂組成物の耐衝撃性が劣るようになり、透明性等との物性バランスが悪くなり、好ましくない。

本発明のビニル芳香族炭化水素を単量体単位とする重合体ブロックS1、S2及びS3の混合物のピークトップ分子量はGPCにより求めることができる。即ち、該ビニル芳香族炭化水素を単量体単位とする重合体ブロックS1、S2及びS3の混合物をGPCにかけてGPC曲線を得る一方、単分散ポリスチレンをGPCにかけてそのピークカウント数と分子量から作成した検量線を用いて、常法〔例えば、「ゲルパーミエーションクロマトグラフィー」、81～85頁（1976年、日本国丸善株式会社発行）を参照〕に従って算出することによって、ピークトップ分子量を求めることができる。ここで、S1はS2よりも分子量が大きく、S2はS3よりも分子量が大きいため、S1、S2及びS3に対応する成分のピークがクロマトグラムにおいて帰属できる。

この該重合体ブロックS1、S2及びS3の混合物のGPCの測定条件には、理論段数32000段以上のGPCカラムで測定するのが良い。

より具体的には、前述の該ビニル芳香族炭化水素を単量体単位とする重合体ブロック混合物の分子量分布を求める際に説明した測定条件1が採用される。

本発明の分岐状ブロック共重合体を含有するブロック共重合体混合物は分岐状ブロック共重合体を65～90質量%含有することが好ましい。該ブロック共重合体混合物中の分岐状ブロック共重合体の含有率はゲルパーミエーションクロマトグラムを用いて以下のように求めることができる。

すなわち分岐状ブロック共重合体を含有するブロック共重合体混合物のゲルパーミエーションクロマトグラムにおいて、カップリングに先立つ線状ブロック共重合体S1-B、S2-B、S3-Bに対応するピーク面積の和を算出し、その値を全ピーク面積の値から引くことで該ブロック共重合体混合物中の分岐状ブロック共重合体のゲルパーミエーションクロマトグラムにおけるピーク面積が求められる。

このようにして求めた分岐状ブロック共重合体のピーク面積の、全ピーク面積に対する面積割合を百分率で求めることによって分岐状ブロック共重合体を含有するブロック共重合体混合物中の分岐状ブロック共重合体の含有率を質量%で求めることができる。

なお、特に好ましい該ブロック共重合体混合物中の分岐状ブロック共重合体の含有率は70～85質量%の範囲が挙げられる。また、該ブロック共重合体混合物中の分岐状ブロック共重合体の含有率が65質量%未満の範囲にあると該分岐状ブロック共重合体を含有する混合物およびこれとスチレン系樹脂との混合樹脂組成物の耐衝撃性、透明性、成型加工性が劣る場合があり好ましくなく、90質量%を超える範囲にあると該分岐状ブロック共重合体を含有する混合物およびこれとスチレン系樹脂との混合樹脂組成物の耐衝撃性が劣る場合があり好ましくない。

ここで分岐状ブロック共重合体を含有するブロック共重合体混合物のゲルパーミエーションクロマトグラムは、好ましくは、理論段数100000段以上のGPCカラムで測定するのが良い。より具体的には、次の測定条件2が採用される。

[測定条件2]

溶媒（移動相）：THF

流速：0.2 ml/min

設定温度：40℃

カラム構成：昭和電工製KF-G 4.6mmID×10cm 1本、および昭和電工製KF-404HQ 4.6mmID×25.0cm（理論段数25000段）4本をKF-G、KF-404HQ、KF-404HQ、KF-404HQ、KF-404HQの順序で計5本使用（全体として理論段数100000段）

サンプル注入量：10μL（試料液濃度2mg/ml）

送液圧力：127kg/cm²

検出器：RI検出器

さらに、該ビニル芳香族炭化水素を単量体単位とする重合体ブロックS1、S2及びS3の総モル数に対するS1のモル数の割合が2～30モル%の範囲にあると、該分岐状ブロック共重合体を含有する混合物およびこれとスチレン系樹脂との混合樹脂組成物の耐衝撃性と透明性のバランスが良好になり、好ましい。特に好ましいS1、S2及びS3の総モル数に対するS1のモル数の割合の範囲は5～20モル%が挙げられ、更に好ましい範囲は7～11モル%が挙げられる。S1、S2及びS3の総モル数に対するS1のモル数の割合が2モル%未満の範囲にあると該分岐状ブロック共重合体を含有する混合物およびこれとスチレン系樹脂との混合樹脂組成物の透明性が劣る場合があり、S1、S2及びS3の総モル数に対するS1のモル数の割合が30モル%を越える範囲にあると該分岐状ブロック共重合体を含有する混合物およびこれとスチレン系樹脂との混合樹脂組成物の耐衝撃性が劣る場合がある。

なお、該分岐状ブロック共重合体を含有する混合物およびこれとスチレン系樹脂との混合樹脂組成物の耐衝撃性、透明性、成形加工性のバランスの点からS1、S2及びS3のモル数の割合としてS1/S2/S3=2～30/3～70/30～95（モル比）の範囲になるように該3種のポリマー鎖の割合を設定するのが好ましい。なかでも、好ましくは、S1/S2/S3=5～20/5～45/40～85（モル比）、特に好ましくは、S1/S2/S3=7～11/20～40/45～75（モル比）になるように該3種のポリマー鎖の割合を設定するのが好適である。なお、S1/S2/S3のモル比は、本発明においては例えば、M1、M2、M3の値とS1、S2及びS3の混合物のGPCによるクロマトグラム上の対応する各ピークの面積値からモル分率として計算できる。

また、上記一般式において、S1、S2及びS3の混合物のゲルパーミエーションクロマトグラムにおいて、該分岐状ブロック共重合体を含有するブロック共重合体混合物の耐衝撃性、透明性、成形加工性のバランスの点から、S1に対応するピークトップ分子量M1が8万～22万、S2に対応するピークトップ分子量M2が1.4万～2.5万、S3に対応するピークトップ分子量M3が0.3万～1.2万の範囲にあることが好ましい。特に、M1が10万～17万、M2が1.5万～2.2万、M3が0.5万～1万の範囲にあると更に好ましい。

またS1、S2及びS3の好ましい数平均分子量の範囲としては、それぞれ7万～21.5万、1万～2.45万、0.15万～1.1万であり、更に好ましくは、

それぞれ8万～15.5万、1.3万～2.15万、0.3万～0.9万の範囲である。

また上記一般式において、Bは共役ジエンを単量体単位とする重合体ブロックであり、Bの分子量にも特に制限はないが、該分岐状ブロック共重合体を含有するブロック共重合体混合物の耐衝撃性、透明性、成形加工性のバランスの点から好ましいBの分子量の範囲を例示すると、数平均分子量として0.6万～1.8万となり、0.7万～1.3万の範囲にあるとなお好ましい。

ところでBの分子量は、上記一般式で表される3種のリビング活性部位を片末端に持つポリマー鎖間で同一であっても異なっても構わないが、好ましくは同一である。

そして上記一般式においてLiはリビング活性部位を表し、カップリング前にポリマー鎖の末端に残留している有機リチウム化合物開始剤からの残基を示す。

さて本発明の分岐状ブロック共重合体を含有する混合物は、下記(a)および(b)を満たすピークのなかでピークトップ分子量が最小の値を有するピークの分子量分布(Mw/Mn)が1.03未満であると、該分岐状ブロック共重合体を含有するブロック共重合体混合物の耐衝撃性、特に面衝撃性が一層向上するため好ましい。

(a) ピークトップ分子量が2万～5万の範囲にある。

(b) 全ピーク面積に対する面積割合が3～15%の範囲にある。

上記(a)および(b)を満たすピークのなかでピークトップ分子量が最小の値を有するピークの分子量分布の範囲として、更に好ましくは1.005～1.025の範囲が挙げられる。

ここで前記(a)および(b)を満たすピークのなかでピークトップ分子量が最小の値を有するピークの分子量分布は、本発明の分岐状ブロック共重合体を含有するブロック共重合体混合物をGPCで測定して得られたゲルパーミエーションクロマトグラムを使い、GPC用として市販されている標準ポリスチレンを用いて作成した検量線を使用して求めることができる。なお、ここでは、好ましくは、理論段数10000段以上のGPCカラムで測定するのが良い。より具体的には、前述の測定条件2が採用される。

さらに本発明の分岐状ブロック共重合体を含有するブロック共重合体混合物は、ゲルパーミエーションクロマトグラムにおいて、ピークトップ分子量が20万～38万の範囲にあるピークのなかで最大の値を有するピークの、全ピーク面積に対する面積割合が2～10%であると、該分岐状ブロック共重合体を含有するブロック共重合体混合物とスチレン系樹脂との混合樹脂組成物の耐衝撃性、特に面衝撃性が一層向上するため好ましい。

上記ピークが全ピーク面積に対する面積割合として、更に好ましくは3～9%の範囲が挙げられる。

ここで前記ピークの全ピーク面積に対する面積割合は、本発明の分岐状ブロック共重合体を含有するブロック共重合体混合物をGPCで測定して得られたゲルパーミエーションクロマトグラムを使い、GPC用として市販されている標準ポリスチレンを用いて作成した検量線を使用して、理論段数10000段以上のGPCカラムで測定するのが良い。具体的には、前述の測定条件2が採用される。

さらに、上記一般式で表されるポリマー鎖のカップリングによって生成した分岐状ブロック共重合体を含有するブロック共重合体混合物は、ビニル芳香族炭化水素

を単量体単位とする重合体ブロックと共役ジエンを単量体単位とする重合体ブロックからなる共重合体S1-B、S2-B及びS3-Bの混合物のゲルパーミエーションクロマトグラムにおいて、S1-B、S2-B及びS3-Bに対応する成分のピークトップ分子量をそれぞれM4、M5、M6とすると、M4/M6が4.5～9の範囲にあり、M5/M6が1.3～1.8の範囲にあることが好ましい。M4/M6が4.5～9であり、M5/M6が1.3～1.8であると、本発明の該分岐状ブロック共重合体を含有するブロック共重合体混合物とスチレン系樹脂との混合樹脂組成物の耐衝撃性が一層向上するようになる。特に好ましいM4/M6及びM5/M6の範囲として、それぞれ4.5～8.5、及び1.33～1.77が挙げられ、より一層好ましいM4/M6及びM5/M6の範囲として、それぞれ4.9～8.1及び1.35～1.75が挙げられる。

なお、ビニル芳香族炭化水素を単量体単位とする重合体ブロックと共役ジエンを単量体単位とする重合体ブロックからなる共重合体S1-B、S2-B及びS3-Bの混合物のピークトップ分子量も、前述のビニル芳香族炭化水素を単量体単位とする重合体ブロックS1、S2及びS3の混合物と同様の条件で、GPCにより求めることができる。つまりM4、M5、M6はPS換算値である。またこの共重合体S1-B、S2-B及びS3-Bの混合物のGPCの測定条件としては測定条件2が挙げられる。

本発明の分岐状ブロック共重合体を含有するブロック共重合体混合物は、ゲルパーミエーションクロマトグラムにおける最大ピーク面積を与える成分のピークトップ分子量が17万～30万の範囲にあると、得られる該分岐状ブロック共重合体を含有するブロック共重合体混合物およびこれとスチレン系樹脂との混合樹脂組成物の耐衝撃性及び透明性が一層向上し、良好な成形加工性も得られて物性バランスが非常に良好になるため好ましい。ゲルパーミエーションクロマトグラムにおける最大ピークを与える成分のピークトップ分子量の範囲として、更に好ましくは17.5万～27万の範囲が挙げられ、一層好ましくは18万～25.5万の範囲が挙げられる。

ここでも該ゲルパーミエーションクロマトグラムは、理論段数100000段以上のGPCカラムで測定する前述の測定条件2が採用される。

本発明の分岐状ブロック共重合体を含有するブロック共重合体混合物は、炭化水素溶媒中において有機リチウム化合物を開始剤に用いた通常のリビングアニオン重合法により得られる。分岐状ブロック共重合体は、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンを単量体として使用し、炭化水素溶媒中、有機リチウム化合物を開始剤に用いてアニオン重合してリビング活性末端を生成させた後に、カップリング剤を添加してリビング活性末端とカップリング剤を反応させるというカップリング工程を経て合成される。例えば初めに開始剤を用いてビニル芳香族炭化水素をアニオン重合した後、これに続いて2回の重合系への開始剤およびビニル芳香族炭化水素の逐次添加を行なって、分子量の異なる3種のビニル芳香族炭化水素を単量体単位とする重合体ブロックを形成させ、次いで共役ジエンを添加し、最後にカップリング工程を経るという順序によって生成される。

本発明の分岐状ブロック共重合体を含有するブロック共重合体混合物に用いられるカップリング剤としては四塩化ケイ素や1,2-ビス(メチルジクロロシリル)エタン等のクロロシラン系化合物、テトラメトキシシランやテトラフェノキシシラ

ン等のアルコキシシラン系化合物、四塩化スズ、ポリハロゲン化炭化水素、カルボン酸エステル、ポリビニル化合物、エポキシ化大豆油やエポキシ化亜麻仁油等のエポキシ化油脂などが挙げられるが、好ましくはエポキシ化油脂、さらに好ましくはエポキシ化大豆油が挙げられる。

ここでカップリングとは、カップリング剤を用いて、リビング活性部位を片末端に持つポリマーどうしを、通常2個以上結合することをいう。また、カップリング剤は、このリビング活性部位を結合させる能力を有する結合物で、1分子あたり2個の反応サイトを有する2官能性カップリング剤としてジメチルジクロロシラン、ジメチルジメトキシシラン等がある。

一方、1分子当たり2個の反応サイトを有する2官能性カップリング剤としてジメチルジクロロシランやジメチルジメトキシシラン等がある一方、1分子当たり3個以上の反応サイトを有する多官能性カップリング剤もある。1分子当たり3個の反応サイトを有する3官能性カップリング剤としてメチルトリクロロシランやメチルトリメトキシシラン等が、1分子当たり4個の反応サイトを有する4官能性カップリング剤としてテトラクロロシランやテトラメトキシシランおよびテトラフェノキシシラン等があり、またエポキシ化油脂も1分子当たり3個のエステル結合のカルボニル炭素があり、かつ長鎖アルキル基側には最低1個以上のエポキシ基を持つことから、多官能性のカップリング剤となる。

ここで本発明の分岐状ブロック共重合体を含むブロック共重合体混合物では、多官能性カップリング剤を1種単独で用いてもよいし、2種以上の多官能性カップリング剤を併用してもよい。また1種以上の2官能性カップリング剤と1種以上の多官能性カップリング剤の併用も可能である。好ましくは多官能性カップリング剤を1種単独で用いるのがよい。

またカップリング剤におけるリビング活性部位が攻撃しうる反応サイトは必ずしも完全に反応する必要はなく、一部は反応せずに残ってもよい。さらに全てのリビング活性部位を片末端に持つポリマー鎖がカップリング剤の反応サイトと全てが反応している必要はなく、反応せずに残ったポリマー鎖が最終的に生成したブロック共重合体に残ってもよい。そして、使用したカップリング剤の反応サイトが完全に反応した際に見込まれる分岐数よりも、少ない分岐数を有するブロック共重合体が、最終的に生成したブロック共重合体に混在していても構わないし、リビング活性部位にカップリング剤が置き換わっただけの、片末端にカップリング剤のみが結合したポリマー鎖が最終生成ブロック共重合体に混在していても構わない。むしろ最終生成ブロック共重合体が、使用したカップリング剤の反応サイトが完全に反応した際に見込まれる分岐数に等しい分岐数を持つブロック共重合体、使用したカップリング剤の反応サイトが完全に反応した際に見込まれる分岐数よりも少ない分岐数を有するブロック共重合体、リビング活性部位にカップリング剤が置き換わっただけのポリマー鎖、及びカップリング剤の反応サイトと反応せずに残ったポリマー鎖のいずれか2種以上が混在したものであるほうが、良好な成形加工性を得る点で好ましい。本発明では、上記のような混在物を分岐状ブロック共重合体を含むブロック共重合体混合物として扱う。

ところでカップリング剤の添加量は任意の有効量でよいが、好ましくはリビング活性末端に対してカップリング剤の反応サイトが化学量論量以上で存在するように設定する。具体的には、カップリング工程前の重合液中に存在するリビング活性末

端のモル数に対して1～2当量の反応サイトが存在するようにカップリング剤の添加量を設定するのが好ましい。

ここで本発明の分岐状ブロック共重合体を含有するブロック共重合体混合物が、エポキシ化油脂を用いてカップリングされて合成された分岐状ブロック共重合体を含有するブロック共重合体混合物である場合、該分岐状ブロック共重合体を含有するブロック共重合体混合物におけるエポキシ化油脂残基に存在する開環したエポキシ基残基のモル数の比が、エポキシ化油脂残基に存在するエポキシ基及び該開環したエポキシ基残基の合計のモル数に対して、0.7未満であると、該分岐状ブロック共重合体を含有するブロック共重合体混合物およびこれとスチレン系樹脂との混合樹脂組成物の耐衝撃性が向上して、透明性、成形加工性を初めとするその他の物性とのバランスが非常に良好なものとなるため、好ましい。前記モル数の比が0.03～0.65であるとさらに好ましくは、なおも好ましくは0.03～0.5が挙げられる。特にこの比が0.1～0.3の範囲にある時、該分岐状ブロック共重合体を含有するブロック共重合体混合物の耐衝撃性のなかでも、シャルピー衝撃強度で代表されるノッチ存在下での耐衝撃性が向上し、好ましい。

なお前記モル数に対する比は、重クロロホルム、重テトラヒドロフラン等の重溶媒や四塩化炭素を用いて、本発明の分岐状ブロック共重合体を含有するブロック共重合体混合物をプロトンNMRスペクトル測定することにより求めることができる。

本発明の分岐状ブロック共重合体を含有するブロック共重合体混合物の製造に用いられる有機溶剤としてはブタン、ペンタン、ヘキサン、イソペンタン、ヘプタン、オクタン、イソオクタンなどの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサンなどの脂環式炭化水素あるいはベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレンなどの芳香族炭化水素など公知の有機溶剤が使用できる。

また、有機リチウム化合物は分子中に1個以上のリチウム原子が結合した化合物であり、例えばエチルリチウム、*n*-プロピルリチウム、イソプロピルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウムなどが使用できる。

本発明の分岐状ブロック共重合体を含有するブロック共重合体混合物の製造においては、少量の極性化合物を溶剤に溶解してもよい。極性化合物は開始剤の効率を改良するため、また共役ジエンのミクロ組成を調整するため、或いはビニル芳香族炭化水素と共役ジエンを共重合する際はランダム化剤として使用される。本発明の分岐状ブロック共重合体を含有するブロック共重合体混合物の製造に用いられる極性化合物としては、テトラヒドロフラン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル等のエーテル類、トリエチルアミン、テトラメチルエチレンジアミン等のアミン類、チオエーテル類、ホスフィン類、ホスホルアミド類、アルキルベンゼンスルホン酸塩、カリウムやナトリウムのアルコキシド等が挙げられるが、好ましい極性化合物はテトラヒドロフランである。

本発明の分岐状ブロック共重合体を含有するブロック共重合体混合物を製造する際の重合温度は一般に-10℃ないし150℃、好ましくは40℃ないし120℃である。重合に要する時間は条件によって異なるが、通常は48時間以内であり、特に好適には0.5ないし10時間である。また、重合系の雰囲気は窒素ガスなどの不活性ガスをもって置換することが望ましい。重合圧力は、上記重合温度範囲で

モノマー及び溶媒を液層に維持するのに十分な圧力の範囲で行なえばよく、特に限定されるものではない。さらに重合系内には開始剤及びリビングポリマーを不活性化させるような不純物、たとえば、水、酸素、炭酸ガスなどが混入しないように留意する必要がある。

重合及び反応終了後、カップリング反応に関係していない活性ブロック共重合体は、水、アルコール、二酸化炭素、有機酸、無機酸等の活性水素を有する物質を重合停止剤として用い、活性末端を不活性化せしめるのに十分な量を添加することにより不活性化される。この際、例えば重合停止剤として水やアルコール類を使用する場合は重合鎖末端に水素が、二酸化炭素を使用する場合はカルボキシル基が導入される。従って、重合停止剤を適当に選ぶことにより末端に種々の官能基を有するブロック共重合体成分を含有する分岐状ブロック共重合体を含有するブロック共重合体混合物を製造することもできる。

上記一般式で表される3種のリビング活性部位を片末端に持つポリマー鎖のカップリングによって生成した分岐状ブロック共重合体を含有するブロック共重合体混合物の分子量にも特に制限は無いが、該分岐状ブロック共重合体を含有するブロック共重合体混合物の成形加工性の点から好ましい分子量の範囲を例示すると、数平均分子量として6万～14万、重量平均分子量として11万～20万となる。更に好ましくは数平均分子量として6万～9.65万、重量平均分子量として11万～17万となる。また該分岐状ブロック共重合体を含有するブロック共重合体混合物の分子量分布も特に制限は無いが、該分岐状ブロック共重合体を含有するブロック共重合体混合物の成形加工性の点から好ましい分子量分布の範囲を例示すると、1.4～2.0となり、更に好ましくは1.5～1.9となる。

なおここで用いている重量平均分子量および数平均分子量は、理論段数100000段以上のGPCカラムで測定したポリスチレン換算値であり、GPC測定条件としては、前述の測定条件2が挙げられる。

以下、分岐状ブロック共重合体を含有するブロック共重合体混合物の製造方法を説明する。

まず1段目重合としてビニル芳香族炭化水素を単量体単位とするブロックを重合するが、これには目的の分子量が得られるように仕込み量を決定した上でビニル芳香族炭化水素、有機リチウム化合物開始剤、溶媒、及び必要に応じて極性化合物を溶解し、所定温度で重合を進める。溶媒の仕込み量としては溶媒と全モノマー量の仕込み量の比として、好ましくは溶媒/全モノマー量=20/1～2/1(重量比)、さらに好ましくは溶媒/全モノマー量=10/1～2.5/1(重量比)が挙げられる。溶媒/全モノマー量=20/1以上であると生産性が劣り、溶媒/全モノマー量=2/1以下であると重合液の粘度が上昇し反応に影響するため好ましくない。溶媒と極性化合物の仕込み量の比としては、好ましくは極性化合物/溶媒=1/100000～1/1000(重量比)さらに好ましくは極性化合物/溶媒=1/100000～1/3333(重量比)が挙げられる。極性化合物/溶媒=1/100000未満であると開始剤の効率が劣り、極性化合物/溶媒=1/1000を越えると共役ジエンのミクロ組成に影響を及ぼし耐衝撃性が劣るため好ましくない。全モノマー量と1段目有機リチウム化合物開始剤の仕込み量の比としては、好ましくは全モノマー量/1段目有機リチウム化合物開始剤=4000/1～5500/1(重量比)、さらに好ましくは43

0 0 /1 ~ 5 3 0 0 /1 (重量比) であり、全モノマー量と1 段目ビニル芳香族炭化水素の仕込み量の比としては、好ましくは全モノマー量/1 段目ビニル芳香族炭化水素 = 2 /1 ~ 4 /1 (重量比)、さらに好ましくは2. 5 /1 ~ 3. 5 /1 (重量比) である。また全有機リチウム化合物開始剤と1 段目有機リチウム化合物開始剤の仕込み量の比としては、好ましくは全有機リチウム化合物開始剤/1 段目有機リチウム化合物開始剤 = 5 ~ 2 0 (モル比)、さらに好ましくは7 ~ 1 7 (モル比) である。そして1 段目の重合反応が完全に完了した時点で重合の終点とする。

その後、所定量の有機リチウム化合物開始剤およびビニル芳香族炭化水素を新たに重合系に添加して、2 段目重合に入るのが好ましい。なお重合の終点はサンプリングした重合液中の固形分濃度を測定して、所定濃度のポリマーが生成しているか否か確認することで判断できる。或いは未反応モノマーが実質的に残っていないことをガスクロマトグラフィー等で測定して判断してもよい。

この時添加する有機リチウム化合物開始剤およびビニル芳香族炭化水素の量は、1 段目重合において生成したリビングポリマー活性末端から継続して合成されるポリマー鎖と、1 段目重合終了時に新たに添加される有機リチウム化合物開始剤から合成されるポリマー鎖について、目的の分子量が得られるように仕込み量を決定する。

全モノマー量と2 段目有機リチウム化合物開始剤の仕込み量の比としては、好ましくは全モノマー量/2 段目有機リチウム化合物開始剤 = 1 3 0 0 /1 ~ 2 1 0 0 /1 (重量比)、さらに好ましくは1 4 0 0 /1 ~ 1 9 0 0 /1 (重量比) であり、全有機リチウム化合物開始剤と2 段目有機リチウム化合物開始剤の仕込み量の比としては、好ましくは全有機リチウム化合物開始剤/2 段目有機リチウム化合物開始剤 = 2 /1 ~ 7 /1 (モル比)、さらに好ましくは2. 5 /1 ~ 6 /1 (モル比) である。

また、全モノマー量と2 段目ビニル芳香族炭化水素の仕込み量の比としては、好ましくは全モノマー量/2 段目ビニル芳香族炭化水素 = 6 /1 ~ 1 2 /1 (重量比)、さらに好ましくは7 /1 ~ 1 0 /1 (重量比) である。

ビニル芳香族炭化水素を添加して所定温度で重合を継続した後、重合反応が完全に完了した時点で2 段目重合の終点とする。

その後、所定量の有機リチウム化合物開始剤およびビニル芳香族炭化水素を新たに重合系に添加して、3 段目重合に入るのが好ましい。なお重合の終点はサンプリングした重合液中の固形分濃度を測定して、所定濃度のポリマーが生成しているか否か確認することで判断できる。或いは未反応モノマーが実質的に残っていないことをガスクロマトグラフィー等で測定して判断してもよい。

この時添加する有機リチウム化合物開始剤およびビニル芳香族炭化水素の量は、1 段目と2 段目重合を通じて生成したリビングポリマー活性末端から継続して合成されるポリマー鎖と2 段目重合終了時に新たに添加される有機リチウム化合物開始剤から合成されるポリマー鎖について、目的の分子量が得られるように仕込み量を決定する。

全モノマー量と3 段目有機リチウム化合物開始剤の仕込み量の比としては、好ましくは全モノマー量/3 段目有機リチウム化合物開始剤 = 6 0 0 /1 ~ 1 0 0 0 /1 (重量比)、さらに好ましくは7 0 0 /1 ~ 9 0 0 /1 (重量比) であり、全有機リチウム化合物開始剤と3 段目有機リチウム化合物開始剤の仕込み量の比としては、好ましくは全有機リチウム化合物開始剤/3 段目有機リチウム化合物開始剤 = 1. 0 5 /1 ~ 4

/1 (モル比)、さらに好ましくは 1.15/1 ~ 3/1 (モル比) である。また、全モノマー量と 3 段目ビニル芳香族炭化水素の仕込み量の比としては、好ましくは全モノマー量/3 段目ビニル芳香族炭化水素 = 1.5/1 ~ 6/1 (重量比)、さらに好ましくは 2.5/1 ~ 5/1 (重量比) である。

ビニル芳香族炭化水素を添加して所定温度で重合を継続した後、重合反応が完全に完了した時点で 3 段目重合の終点とする。その後所定量の共役ジエンを新たに重合系に添加して、4 段目重合に入るのが好ましい。なお重合の終点はサンプリングした重合液中の固形分濃度を測定して、所定濃度のポリマーが生成しているか否か確認することで判断できる。或いは未反応モノマーが実質的に残っていないことをガスクロマトグラフィー等で測定して判断してもよい。

なお、3 段目重合の終点において上記一般式で示される 3 種のポリマー鎖 S1、S2 及び S3 が得られ、重合液をサンプリングすることにより 3 種のポリマー鎖 S1、S2 及び S3 の混合物を分取することができる。

4 段目重合では目的の分子量が得られるように仕込み量を決定した上で共役ジエンを添加する。共役ジエンと全モノマー量の仕込み量の比としては、好ましくは共役ジエン/全モノマー量 = 2.5/1 ~ 6.7/1 (重量比)、さらに好ましくは 2.9/1 ~ 4/1 (重量比) である。共役ジエンを添加して所定温度で重合を継続した後、重合反応が完全に完了した時点で 4 段目重合の終点とする。

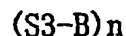
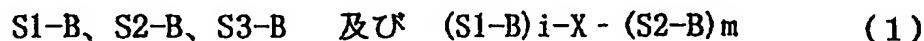
その後所定量のカップリング剤を添加して、カップリング工程に入るのが好ましい。なお重合の終点はサンプリングした重合液中の固形分濃度を測定して、所定濃度のポリマーが生成しているか否か確認することで判断できる。

なお、4 段目重合の終点において上記一般式で示される 3 種のポリマー鎖 S1-B、S2-B 及び S3-B が得られ、重合液をサンプリングすることにより 3 種のポリマー鎖 S1-B、S2-B 及び S3-B の混合物を分取することができる。

カップリング工程では上記一般式で示される 3 種のポリマー鎖 S1-B、S2-B 及び S3-B を含む重合液に一種以上の多官能性カップリング剤、好ましくはエポキシ化油脂、さらに好ましくはエポキシ化大豆油を添加し所定温度でカップリング反応を継続する。カップリング剤と全モノマー量の仕込み量の比としては、好ましくはカップリング剤/全モノマー量 = 100/1 ~ 500/1 (重量比)、さらに好ましくは 150/1 ~ 450/1 (重量比) である。

カップリング工程の終点としては特に制限はないがサンプリングした重合液を GPC で測定しカップリング反応が進行しなくなった時点を終点とすることが好ましい。また、カップリング反応に関係していない残留活性ポリマー鎖は、水、アルコールなどの重合停止剤を用い、活性末端を不活性化させることが好ましい。

このようにして得られたブロック共重合体は下記一般式 (1) で表されるブロック共重合体の混合物等である。



(式中、S1、S2、S3はビニル芳香族炭化水素を単量体単位とする重合体ブロックを表し、Bは共役ジエンを単量体単位とする重合体ブロック、Xはカップリング剤の残基を示す。i、m、nは0以上の整数を示し、上限には特に制限はないが7以下が好ましく、更に好ましくは0～4である。更に、i+m+nは1以上である。なおS1-B、S2-B、S3-Bは、水、アルコールなどの重合停止剤によって活性末端が不活性化された、カップリング反応に関係しなかった残留ポリマー鎖を表し、Bブロックの片末端にはXが結合していない。)

本発明の分岐状ブロック共重合体を含むブロック共重合体混合物には、必要に応じてさらに各種の添加剤を配合することができる。

ブロック共重合体混合物が各種の加熱処理を受ける場合や、その成形品などが酸化性雰囲気や紫外線などの照射下にて使用され物性が劣化することに対処するため、また使用目的に適した物性をさらに付与するため、たとえば安定剤、滑剤、加工助剤、ブロッキング防止剤、帯電防止剤、防曇剤、耐候性向上剤、軟化剤、可塑剤、顔料などの添加剤を添加できる。

安定剤としては、例えば2-[1-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ペンチルフェニル)エチル]-4,6-ジ-tert-ペンチルフェニルアクリレート、2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレートや、オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールなどのフェノール系酸化防止剤、2,2-メチレンビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェニル)オクチルフォスファイト、トリスノニルフェニルフォスファイト、ビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジ-フォスファイトなどのリン系酸化防止剤などが挙げられる。

また、滑剤、加工助剤、ブロッキング防止剤、帯電防止剤、防曇剤としては、パルミチン酸、ステアリン酸、ペヘニン酸などの飽和脂肪酸、パルミチン酸オクチル、ステアリン酸オクチルなどの脂肪酸エステルやペンタエリスリトール脂肪酸エステル、さらにエルカ酸アמיד、オレイン酸アמיד、ステアリン酸アמידなどの脂肪酸アמידや、エチレンビスステアリン酸アמיד、またグリセリンモノ脂肪酸エステル、グリセリンジ-脂肪酸エステル、その他にソルビタンモノパルミチン酸エステル、ソルビタンモノステアリン酸エステルなどのソルビタン脂肪酸エステル、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコールなどに代表される高級アルコールなどが挙げられる。

さらに耐候性向上剤としては2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾールなどのベンゾトリアゾール系や2,4-ジ-tert-ブチルフェニル-3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシベンゾエートなどのサリシレート系、2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノンなどのベンゾフェノン系紫外線吸収剤、また、テトラキス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)-1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレートなどのヒンダードアミン型耐候性向上剤が例として挙げられる。さらにホワイトオイルや、シリコンオイルなども加えることができる。

これらの添加剤は本発明の分岐状ブロック共重合体を含有するブロック共重合体混合物中、0～5質量%以下の範囲で使用する事が望ましい。

この様にして得た分岐状ブロック共重合体を含有するブロック共重合体混合物は、従来公知の任意の成形加工方法、例えば、押出成形、射出成形、中空成形などによってシート、発泡体、フィルム、各種形状の射出成形品、中空成形品、圧空成形品、真空成形品、2軸延伸成形品等極めて多種多様にわたる実用上有用な製品に容易に成形加工出来る。

本発明の分岐状ブロック共重合体を含有するブロック共重合体混合物は、必要に応じて各種熱可塑性樹脂と配合して樹脂組成物とすることができる。使用できる熱可塑性樹脂の例としては、ポリスチレン系重合体、ポリフェニレンエーテル系重合体、ポリエチレン系重合体、ポリプロピレン系重合体、ポリブテン系重合体、ポリ塩化ビニル系重合体、ポリ酢酸ビニル系重合体、ポリアミド系重合体、熱可塑性ポリエステル系重合体、ポリアクリレート系重合体、ポリフェノキシ系重合体、ポリフェニレンスルフィド系重合体、ポリカーボネート系重合体、ポリアセタール系重合体、ポリブタジエン系重合体、熱可塑性ポリウレタン系重合体、ポリスルフィン系重合体等が挙げられるが、好ましい熱可塑性樹脂はスチレン系重合体であり、とりわけポリスチレン樹脂、スチレン-ブチルアクリレート共重合体、スチレン-メチルメタアクリレート共重合体が好適に使用できる。

本発明の分岐状ブロック共重合体を含有するブロック共重合体混合物と熱可塑性樹脂との配合質量比は、好ましくは分岐状ブロック共重合体を含有するブロック共重合体混合物/熱可塑性樹脂=3/97～90/10である。前記ブロック共重合体の配合量が3質量%未満の場合には、生成樹脂組成物の耐衝撃性の改良効果が充分でなく、また熱可塑性樹脂の配合量が10質量%未満の場合は熱可塑性樹脂の配合による剛性等の改善効果が充分でないのが好ましくない。特に好ましい該分岐状ブロック共重合体を含有するブロック共重合体混合物と熱可塑性樹脂との配合質量比は、分岐状ブロック共重合体を含有するブロック共重合体混合物/熱可塑性樹脂=30/70～80/20であり、さらに好ましくは分岐状ブロック共重合体を含有するブロック共重合体混合物/熱可塑性樹脂=40/60～70/30である。

次に実施例をもって本発明をさらに説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

尚、実施例および比較例において示すデータは、下記方法に従って測定した。

全光線透過率および曇価はJIS-K7105、シャルピー衝撃強度はJIS-K-7111（ノッチ付き）に準拠し、射出成形機により樹脂ペレットから試験片を成形して測定した。

同様、落錘衝撃強度は、厚さ2mmの平板を射出成形機により成形し、落錘グラフィックインパクトテスター（東洋精機製作所の計装化落錘衝撃試験機の商標）を用いて、高さ62cmより質量6.5kgの重鎮をホルダー（径40mm）に固定した試験片平面上に自然落下させ、重鎮下部に設けてあるストライカー（径12.7mm）によって試験片を完全破壊または貫通させ、この時に要した全エネルギー（全吸収エネルギーと称す）を測定した。

また、分岐状ブロック共重合体混合物中のポリブタジエンゴム成分量（PBd量）は、二重結合に塩化ヨウ素を付加して測定するハロゲン付加法により求めた。

さらに高温化における流動性 (MFR) は J I S K-7210 に準拠し測定した。

なお共役ジエンを単量体単位とする重合体ブロック B の数平均分子量の測定は、S1、S2 及び S3 の混合物の測定条件 1 の GPC によるクロマトグラム上の対応する各ピークの数平均分子量の値をそれぞれ M7、M8、M9 とし、S1-B、S2-B 及び S3-B の混合物の測定条件 2 の GPC によるクロマトグラム上の対応する各ピークの数平均分子量の値をそれぞれ M10、M11、M12 としたとき、下記式により B の数平均分子量のポリスチレン換算値 X を得る一方、

$$X = \{ (M10 - M7) + (M11 - M8) + (M12 - M9) \} / 3$$

分子量既知の標準ポリブタジエンを GPC で測定してこれらのポリスチレン換算分子量を求める事により、X から絶対分子量値 Y への変換式 $Y = 0.58 \times X$ を算出することで、B の数平均分子量を測定した。

また、該分岐状ブロック共重合体を含有するブロック共重合体混合物におけるエポキシ化油脂残基に存在する開環したエポキシ基残基のモル数の、エポキシ化油脂残基に存在するエポキシ基及び開環したエポキシ基残基の合計のモル数に対する比は、プロトン NMR スペクトル測定により、次のように求めた。

まず試料 40 mg を 1 ml の重クロロホルムに溶解して、日本電子製 JNM- α 500 FT-NMR を用いて、次の条件でプロトン NMR スペクトルを測定した。

パルス幅 = 5.90 μ s (45°)、データポイント = 16384、繰り返し時間 = 7.0480 秒、AD コンバーター = 32 K ビット、積算回数 = 792、サンプル管 = 5 mm ϕ 、測定温度 = 室温

得られたプロトン NMR スペクトルにおいて、エポキシ化油脂残基に存在するエポキシ基に由来するメチンプロトン (図 1 の ● 印のついたプロトン) のピークは 2.8 ~ 3.2 ppm に現れる。一方、エポキシ化油脂残基に存在する開環したエポキシ基残基に由来するメチンプロトン (図 2 の ◎ 印のついたプロトン) のピークは 3.75 ppm に現れる。

これにより、2.8 ~ 3.2 ppm のケミカルシフトのピーク (面積を M とする) と 3.75 ppm のケミカルシフトのピーク (面積を N とする) を用いて下記式により、分岐状ブロック共重合体を含有するブロック共重合体混合物におけるエポキシ化油脂残基に存在する開環したエポキシ基残基のモル数の、エポキシ化油脂残基に存在するエポキシ基及び該開環したエポキシ基残基の合計のモル数に対する比 R を算出した。

$$R = (2 \times N) / (M + 2 \times N)$$

実施例 1

分岐状ブロック共重合体を含有するブロック共重合体混合物は炭化水素溶媒中において有機リチウム化合物を開始剤に用いた通常のリビングアニオン重合法により得られる。

具体的な実施方法は、内容積 10 L のジャケット・攪拌機付きステンレス製重合槽を、シクロヘキサンで洗浄し窒素置換後、窒素ガス雰囲気下において、テトラヒドロフラン 150 ppm を含む、水分含量 7 ppm 以下に脱水したシクロヘキサン 3836 g を重合槽に仕込み、次に水分含量 7 ppm 以下に脱水したスチレン 568 g を加えた。内温 50℃ に昇温後、n-ブチルリチウム 10 質量% のシクロヘキサン溶液を 5.8 ml 添加し最高温度が 120℃ を超えない範囲で 20 分間重合させた (1 段

目重合)。

次に、内温 50℃一定の条件下で、*n*-ブチルリチウム 10 質量%のシクロヘキサン溶液を 14ml、続いて水分含量 7 ppm 以下に脱水したスチレンを 188g 添加し、最高温度が 120℃を超えない範囲で 20 分間重合させた (2 段目重合)。

その後、内温 50℃一定の条件下で、*n*-ブチルリチウム 10 質量%のシクロヘキサン溶液を 29.3ml、続いて水分含量 7 ppm 以下に脱水したスチレンを 428g を添加し、最高温度が 120℃を超えない範囲で 15 分間重合させた (3 段目重合)。

3 段目重合完結後サンプリングを行ない、サンプリングした重合液をトルエンで希釈し、この溶液を大量のメタノール中に注ぐことでポリマー分を析出させ、これを真空乾燥することにより得たものの GPC 測定を測定条件 1 で行ったところ、該サンプリング物中には 3 種のポリマー鎖 S1、S2 及び S3 が存在し、ピークトップ分子量をそれぞれ M1、M2、M3 とすると、それぞれ、143000、20000、8900 であり、M1/M3 が 16.07、M2/M3 が 2.25 であった。また、S1、S2 および S3 の混合物の分子量分布 Mw/Mn は 3.76 であり、S1、S2 及び S3 の総モル数に対する S1 のモル数の割合は 9.8 モル%であった。

さらに、内温 80℃に昇温後、モレキュラーシーブを通過させて脱水したブタジエンを 460g 添加し、最高温度が 120℃を超えない範囲で 20 分間重合させた (4 段目重合)。

4 段目重合完結後サンプリングを行ない、サンプリングした重合液をトルエンで希釈し、この溶液を大量のメタノール中に注ぐことでポリマー分を析出させ、これを真空乾燥することにより得たものの GPC 測定を測定条件 2 で行ったところ、該サンプリング物中には 3 種のポリマー鎖 S1-B、S2-B および S3-B が存在しそのピークトップ分子量をそれぞれ M4、M5、M6 とするとき、それぞれ 167000、41000、29000 であり、M4/M6 が 5.76、M5/M6 が 1.41 であった。

逐次重合完了後に内温 80℃一定条件下で、エポキシ化大豆油から成るカップリング剤 Vikoflex7170 (ATOFINA CHEMICALS 社) 5.9g をシクロヘキサン 10ml 中に溶解させた溶液を添加し、30 分間カップリング反応を行わせた (カップリング工程)。

最後に全ての重合活性末端をメタノールにより失活させた。重合液をシクロヘキサンで希釈し、この溶液を大量のメタノール中に注ぐことでポリマー分を析出させ、これを真空乾燥することにより粉末状のポリマーを得た。

このポリマーの GPC 測定を測定条件 2 で行ったところ、このポリマーの最大ピークを与える成分のピークトップ分子量は 200000 であり、また (a) ピークトップ分子量が 2 万～5 万の範囲にあり、かつ (b) 全ピーク面積に対する面積割合が 3～15% の範囲にあるピークのなかでピークトップ分子量が最小の値を有するピークの分子量分布は 1.008 であった。また、分岐状ブロック共重合体を含有するブロック共重合体混合物のゲルパーミエーションクロマトグラムにおいて、ピークトップ分子量が 20 万～38 万の範囲にあるピークのなかでピークトップ分子量が最大の値を有するピークの、全ピーク面積に対する面積割合は 5.2% であった。

また、分岐状ブロック共重合体を含有するブロック共重合体混合物におけるエポキシ化油脂残基に存在する開環したエポキシ基残基のモル数の、エポキシ化油脂残

基に存在するエポキシ基及び該開環したエポキシ基残基の合計のモル数に対する比は、0.09であった。

最後に、この粉末状のポリマー100質量部に対して安定剤として2,4-ビス[(オクチルチオ)メチル]ーオクレゾールを0.2質量部の割合で添加した後、粉末状ポリマーを20mm単軸押出機に供給して210℃でダイスから熔融ストランドを引き出し、水冷し、カッターにて切断してペレット状の樹脂を得た。各種仕込み値を表1に各種分析値を表2～4に、固体物性評価結果を表5にそれぞれ示す。

実施例2～7および比較例1～5

実施例1と同様に実施例2～7は表1に示す処方を用いてペレットを得た。各種分析値を表2～4に固体物性評価結果を表5示す。比較例1～5は表6に示す処方を用いてペレットを得た。各種分析値を表7～9に固体物性評価結果を表10示す。なお、GPCの測定は3段目重合完結後の測定を測定条件1で、4段目重合完結後の測定を測定条件2で、得られた分岐状ブロック共重合体を含有するブロック共重合体混合物のゲルパーミエーションクロマトグラムの測定を測定条件2で行なった。

なお実施例3の分岐状ブロック共重合体を含有するブロック共重合体混合物の測定条件2による測定で得たクロマトグラムを図3に示す。

表 1

原料の仕込み値

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
溶媒シクロヘキサン(g)	3836	3840	4109	3818	3821	4086	4086
溶媒/全モノマー量(重量比)	2.3	2.3	3.0	2.3	2.3	2.8	3.0
1段目n-BuLi10%シクロヘキサン 溶液(ml)	5.8	6.1	5.3	5.3	5.3	4.8	5
1段目スチレン(g)	568	568	491	540	541	450	444
2段目n-BuLi10%シクロヘキサン 溶液(ml)	14	14	11.7	12.9	12.9	10.9	11.6
2段目スチレン(g)	188	188	162	179	179	149	201
3段目n-BuLi10%シクロヘキサン 溶液(ml)	29.3	29.3	24.6	27	27.1	23	40
3段目スチレン(g)	428	428	370	408	408	424	299
ブタジエン(g)	460	460	347	510	510	424	419
Vikoflex7170(g)	5.9	4.5	6	4.2	5.7	6.3	7.7

表2

3段階重合までに生成したポリマー分の分析値

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
GPCの測定条件	1	1	1	1	1	1	1
ピークトップ分子量M1	143000	138000	139000	158000	129000	129000	146000
ピークトップ分子量M2	20000	21000	21000	20000	20000	20000	21000
ピークトップ分子量M3	8900	8700	9300	9300	8600	8600	6000
成分S1のモル比	9.8	10	10.3	10.4	10	10.7	7.4
成分S2のモル比	30.9	30.4	30.7	34.5	30.2	29.2	25.5
成分S3のモル比	59.3	59.6	59	55.1	59.8	60	67.1
M1/M3	16.07	15.86	14.95	16.99	15.00	15.00	24.33
M2/M3	2.25	2.41	2.26	2.15	2.33	2.33	3.50
分子量分布 (Mw/Mn)	3.76	3.68	3.53	3.69	3.32	3.39	4.77

表3

4段目重合までに生成したポリマ一部分の分析値

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
GPCの測定条件	2	2	2	2	2	2	2
ピークトップ分子重量M4	167000	156000	169000	169000	169000	154000	162000
ピークトップ分子重量M5	41000	34700	40000	45000	46000	42000	35000
ピークトップ分子重量M6	29000	24000	26000	32000	34000	30000	20000
M4/M6	5.76	6.50	6.50	5.28	4.97	5.13	8.10
M5/M6	1.41	1.45	1.54	1.41	1.35	1.40	1.75
共役ジエンを単量体とする 重合体ブロックの数平均 分子重量	11000	9300	8800	12000	12000	12000	8500

表4

分岐状ブロック共重合体を含むブロック共重合体混合物の分析値						
	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
GPCの測定条件	2	2	2	2	2	2
分岐状ブロック共重合体の含有率 (%)	79	75	80	75	82	80
GPCによる重量平均分子量	137600	147900	128200	166800	143600	129400
GPCによる数平均分子量	82100	85900	78100	96100	92400	84400
GPCによる分子量分布	1.68	1.72	1.64	1.74	1.55	1.53
GPCにおける最大ピークのピークトップ分子量	200000	215000	188000	247000	195000	186000
(a)ピークトップ分子量が2万~5万の範囲で、かつ(b)面積割合が3~15%の範囲にあるピークのなかでピークトップ分子量が最小の値を有すピークの分子量分布(Mw/Mn)	1.008	1.011	1.012	1.008	1.008	1.007
ピークトップ分子量が20万~38万の範囲にあるピークのなかで最大の値を有すピーク的面積割合 (%)	5.2	7.1	4.6	8.8	6.8	4.6
NMRによる、エポキシ化油脂残基に存在する開環したエポキシ基残基のモル数の、エポキシ基及び開環したエポキシ基残基の合計のモル数に対する比	0.09	0.4	0.05	0.61	0.13	0.05
						0.03
						3.5
						1.020
						118100
						65700
						1.80
						187000

表5

分岐状ブロック共重合体を含むブロック共重合体混合物の物性評価結果

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7
PBd量 (%)	28	28	25	31	31	31	31
MFR(g/10min)	15.5	15.9	21.7	8	10.8	13.8	29
量価 (%)	2	1.8	1.7	1.9	1.8	1.6	3.2
全光線透過率 (%)	89	90	89	89	89	89	87
全吸収エネルギー (J)	13.4	14.5	15.2	12.5	12.9	13.3	13.4
シャルピー衝撃強度 (kJ/m)	2.4	2.1	2.2	3.3	11.7	6	30.3

表6

原料の仕込み値

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
溶媒シクロヘキサン(g)	4310	4316	4113	4086	4085	4329
溶媒/全モノマー量(重量比)	3.8	3.8	3.0	3.0	3.0	4.9
1段目n-BuLi10%シクロヘキサン溶液(ml)	5	5	6	4.8	6	14.6
1段目スチレン(g)	394	346	478	450	570	614
2段目n-BuLi10%シクロヘキサン溶液(ml)	10.6	10.4	13.9	10.9	6	15.2
2段目スチレン(g)	79	308	122	149	111	272
3段目n-BuLi10%シクロヘキサン溶液(ml)	15.4	15	24.8	23	16.7	
3段目スチレン(g)	355	174	425	339	253	
ブタジエン(g)	319	319	347	424	427	265
Vikoflex7170(g)	2.7	2.6	3.9	3.1	3.5	2.9

表7

3段階重合までに生成したポリマー分の分析値

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
GPCの測定条件	1	1	1	1	1
ピークトップ分子量M1	124000	148000	109000	148000	123000
ピークトップ分子量M2	19000	29000	16000	23000	19000
ピークトップ分子量M3	11300	5800	8500	11000	8100
成分S1のモル比	12.4	9.2	11	9.2	18.5
成分S2のモル比	35.1	39.3	32.5	29.6	21.7
成分S3のモル比	52.5	51.5	56.4	61.2	59.8
M1/M3	10.97	25.52	12.82	13.45	15.19
M2/M3	1.68	5.00	1.88	2.09	2.35
分子量分布 (Mw/Mn)	2.86	3.08	3.00	3.20	3.09

表8

4段階重合までに生成したポリマー分の分析値

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
GPCの測定条件	2	2	2	2	2
ピークトップ分子量M4	146000	171000	122000	169000	148000
ピークトップ分子量M5	36000	49000	31000	43000	46000
ピークトップ分子量M6	29000	26000	24000	32000	36000
M4/M6	5.03	6.58	5.08	5.28	4.11
M5/M6	1.24	1.88	1.29	1.34	1.28
共役ジエンを単量体とする重合体ブロックの数平均分子量	11000	12000	8900	12000	16000

表9

分岐状ブロック共重合体を含有するブロック共重合体混合物の分析値

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
GPCの測定条件	2	2	2	2	2	2
分岐状ブロック共重合体の含有率(%)	80	82	85	79	75	82
GPCによる重量平均分子量	148700	172600	128100	159700	179400	122000
GPCによる数平均分子量	95800	104800	79200	96800	124800	83000
GPCによる分子量分布	1.55	1.65	1.62	1.65	1.44	1.47
GPCにおける最大ピークのピークトップ分子量	214000	246000	182000	245000	195000	151000
(a)ピークトップ分子量が2万~5万の範囲で、かつ(b)面積割合が3~15%の範囲にあるピークのなかでピークトップ分子量が最小の値を有すピークの分子量分布(Mw/Mn)	1.005	1.014	1.080	1.007	1.008	1.007
ピークトップ分子量が20万~38万の範囲にあるピークのなかで最大の値を有すピーク的面積割合(%)	7	6.4	0.7	5.7	12.8	3.7
NMRによる、エポキシ化油脂残基に存在する開環したエポキシ基残基のモル数の、エポキシ基及び開環したエポキシ基残基の合計のモル数に対する	0.74	0.68	0.73	0.78	0.14	0.34

表10

分岐状ブロック共重合体を含有するブロック共重合体混合物の物性評価結果

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
PBd量(%)	28	28	25	31	31	23
MFR(g/10min)	7.8	5.1	25.5	7.5	2.3	12.8
曇価(%)	1.4	1.3	1.4	1.6	2.5	2.9
全光線透過率(%)	90	90	90	90	89	90
全吸収エネルギー(J)	1.1	6	1	8	9	1
シャルピー衝撃強度(kJ/	1.1	1.3	0.9	1.7	4.5	1.1

図3において、該クロマトグラムにおけるそれぞれのピークについて全ピーク面積に対する面積割合を求める際は、各ピークについて、ベースラインと、各ピーク間の谷間からベースラインに向かって降ろした垂線で囲まれる部分の面積を算出し、該分岐状ブロック共重合体を含有するブロック共重合体混合物の全体のクロマトグラムの面積に対する各ピークのアノピーク面積割合として百分率で求めた。また(a)ピークトップ分子量が2万~5万の範囲にあり、かつ(b)全ピーク面積に対する面積割合が3~15%を満たすピークのなかでピークトップ分子量が最小の値を有するピークの分子量分布も同様に、該クロマトグラムにおける当該ピークを選定し、隣接するピークの間の谷間からベースラインに向かって垂線を降ろし、ベースラインと垂線で囲まれる部分のピークを用いて分子量分布を算出した。

分岐状ブロック共重合体を含有するブロック共重合体混合物中の分岐状ブロック共重合体の含有率はゲルパーミエーションクロマトグラムを用いて以下に述べる方法により求めた。

まずカップリングに先立つ線状ブロック共重合体S1-B、S2-B、S3-Bに対応するピークについて、4段階重合完結後のサンプリング物のゲルパーミエーションクロマトグラムから得られるS1-B、S2-B及びS3-Bに対応する成分のピークトップ分子量M4、M5、M6を測定した。

次に、分岐状ブロック共重合体を含有するブロック共重合体混合物のゲルパーミエーションクロマトグラム上でM4、M5、M6のそれぞれの分子量を持つピークを選定することによりS1-B、S2-B及びS3-Bに対応するピークを帰属した。

帰属されたS1-B、S2-B及びS3-Bに対応する成分のピークのピーク面積は前述した方法に従って、それぞれ、隣接するピークの間の谷間からベースラインに向かって垂線を降ろし、ベースラインと垂線で囲まれる部分のピークの面積を算出する。

さらにそれぞれのピーク面積の和を算出し、その値を全ピーク面積の値から引くことで該ブロック共重合体混合物中の分岐状ブロック共重合体のゲルパーミエーションクロマトグラムにおけるピーク面積を求める。このようにして求めた分岐状ブロック共重合体のピーク面積の、全ピーク面積に対する面積割合を百分率で求めることによって分岐状ブロック共重合体を含有するブロック共重合体混合物中の分岐状ブロック共重合体の含有率を質量%で求めた。他の分岐状ブロック共重合体を含有するブロック共重合体混合物についても同様に算出した。

比較例6

内容積10Lのジャケット・攪拌機付きステンレス製重合槽を、シクロヘキサンで洗浄し窒素置換後、窒素ガス雰囲気下において、テトラヒドロフラン150ppmを含む、水分含量7ppm以下に脱水したシクロヘキサン4329gを重合槽に仕込み、次に水分含量7ppm以下に脱水したスチレン614gを加えた。内温50℃に昇温後、n-ブチルリチウム10質量%のシクロヘキサン溶液を14.6ml添加し最高温度が120℃を超えない範囲で20分間重合させた(1段階重合)。

次に、内温50℃一定の条件下で、n-ブチルリチウム10質量%のシクロヘキサン溶液を15.2ml、続いて水分含量7ppm以下に脱水したスチレンを272g添加し、最高温度が120℃を超えない範囲で20分間重合させた(2段階重合)。

2段階重合完結後サンプリングを行ない、サンプリングした重合液をトルエンで希釈し、この溶液を大量のメタノール中に注ぐことでポリマー分を析出させ、これ

を真空乾燥することにより得たもののGPC測定を測定条件1で行ったところ、該サンプリング物中には2種のポリマー鎖S4、S5が存在し、ピークトップ分子量をそれぞれM13、M14とすると、それぞれ、46000、10600であった。また、S4、S5の混合物の分子量分布 M_w/M_n は1.60であった。

さらに、内温80℃に昇温後、モレキュラーシーブを通過させて脱水したブタジエンを265g添加し最高温度が120℃を超えない範囲で20分間重合させた(3段目重合)。

3段目重合完結後サンプリングを行ない、サンプリングした重合液をトルエンで希釈し、この溶液を大量のメタノール中に注ぐことでポリマー分を析出させ、これを真空乾燥することにより得たもののGPC測定を測定条件2で行ったところ、該サンプリング物中には2種のポリマー鎖S4-B、S5-Bが存在しそのピークトップ分子量をそれぞれM15、M16とすると、M15、M16はそれぞれ63000、25000であった。

逐次重合完了後に内温80℃一定条件下で、エポキシ化大豆油から成るカップリング剤Vikoflex7170(ATOFINA CHEMICALS社)2.9gをシクロヘキサン10ml中に溶解させた溶液を添加し、30分間カップリング反応を行わせた(カップリング工程)。

最後に全ての重合活性末端をメタノールにより失活させた。重合液をシクロヘキサンで希釈し、この溶液を大量のメタノール中に注ぐことでポリマー分を析出させ、これを真空乾燥することにより粉末状のポリマーを得た。このポリマーのGPC測定を測定条件2で行ったところ、このポリマーの最大ピークを与える成分のピークトップ分子量は15.1万であり、また(a)ピークトップ分子量が2万~5万の範囲にあり、かつ(b)全ピーク面積に対する面積割合が3~15%の範囲にあるピークのなかでピークトップ分子量が最小の値を有するピークの分子量分布は1.007であった。また、分岐状ブロック共重合体を含有するブロック共重合体混合物のゲルパーミエーションクロマトグラムにおいて、ピークトップ分子量が20万~38万の範囲にあるピークのなかでピークトップ分子量が最大の値を有するピークの、全ピーク面積に対する面積割合は3.7%であった。

また、分岐状ブロック共重合体を含有するブロック共重合体混合物におけるエポキシ化油脂残基に存在する開環したエポキシ基残基のモル数の、エポキシ化油脂残基に存在するエポキシ基及び該開環したエポキシ基残基の合計のモル数に対する比は、0.34であった。

最後に、この粉末状のポリマー100質量部に対して安定剤として2,4-ビス[(オクチルチオ)メチル]ーオクrezールを0.2質量部の割合で添加した後、粉末状ポリマーを20mm単軸押出機に供給して210℃でダイスから熔融ストランドを引き出し、水冷し、カッターにて切断してペレット状の樹脂を得た。各種仕込み値を表6に各種分析値を表11、12及び9に固体物性評価結果を表10にそれぞれ示す。

表 1 1

2 段目重合までに生成したポリマー分の分析値

	比較例 6
GPCの測定条件	1
ピークトップ分子量M 1 3	46000
ピークトップ分子量M 1 4	10600
成分 S 2 のモル比	44. 1
分子量分布 (Mw/Mn)	1. 60

表 1 2

3 段目重合までに生成したポリマー分の分析値

	比較例 6
GPCの測定条件	2
ピークトップ分子量M 1 5	63000
ピークトップ分子量M 1 6	25000
共役ジエンを単量体とする重合体ブロックの数平均分子量	8000

実施例 8 ～ 1 1 および比較例 7 ～ 9

実施例 4 ～ 7 および比較例 4 ～ 6 で得られた分岐状ブロック共重合体を含有するブロック共重合体混合物と汎用ポリスチレン（東洋スチレン（株）社製：G 1 4 L）とを分岐状ブロック共重合体を含有するブロック共重合体混合物/汎用ポリスチレン=6/4 の重量比率でブレンドした後、20mm 単軸押出機に供給して230℃でダイスから熔融ストランドを引き出し、水冷し、カッターにて切断してペレット状の樹脂を得た。その後実施例 1 と同様に物性を評価した。結果を表 1 3 に示す。

表13

分岐状ブロック共重合体を含有するブロック共重合体混合物と汎用ポリスチレンとのブレンド品の物性測定結果

	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	比較例7	比較例8	比較例9
使用した分岐状 ブロック共重合 体の種類	実施例4 の重合体	実施例5 の重合体	実施例6 の重合体	実施例7 の重合体	比較例4 の重合体	比較例5 の重合体	比較例6 の重合体
MFR(g)	7.4	8.8	10.5	15	7	3.5	3.5
曇価(%)	8.9	10.3	7	12	5.7	8.1	18
全光線透過率	80	80	81.2	78	83	81	72
全吸収エネルギー	16.9	17	13.6	13	1	3.5	1.4
シャルピー衝撃強 度(kJ/m)	1.3	1.4	1.3	7.1	1.3	1.8	0.9

産業上の利用可能性

本発明の分岐状ブロック共重合体を含有するブロック共重合体混合物は各種熱可塑性樹脂・熱硬化性樹脂の改質材、履物の素材、粘着剤・接着剤の素材、アスファルトの改質材、電線ケーブルの素材、加硫ゴムの改質材等、従来ブロック共重合体利用されている用途に使用することができる。特に、本発明の分岐状ブロック共重合体を含有するブロック共重合体混合物を各種熱可塑性樹脂配合した組成物は、シート及びフィルム用の素材として有効であり、優れた透明性、耐衝撃性及び低温特性を生かして食品包装容器の他、日用雑貨包装用、ラミネートシート・フィルムとしても活用できる。

請 求 の 範 囲

1. 分岐状ブロック共重合体を主成分として含有するブロック共重合体混合物であって、該ブロック共重合体混合物は、単量体単位として55～95質量%のビニル芳香族炭化水素および5～45質量%の共役ジエンからなり、かつ該分岐状ブロック共重合体を含有するブロック共重合体混合物は、カップリングに先立つ線状ブロック共重合体が下記一般式



(式中、S1、S2及びS3はビニル芳香族炭化水素を単量体単位とする重合体ブロック、Bは共役ジエンを単量体単位とする重合体ブロック、Liはリチウムからなるリビング活性部位であり、数平均分子量は $S1 > S2 > S3$ である。)で表されるリビング活性部位をカップリングすることによって生成され、更に、

①ビニル芳香族炭化水素を単量体単位とする重合体ブロックS1、S2及びS3の混合物の分子量分布(M_w/M_n)が3.25～6の範囲にあり、

②それら重合体ブロックS1、S2及びS3の混合物のゲルパーミエーションクロマトグラムにおいて、S1、S2及びS3に対応する成分のピークトップ分子量をそれぞれM1、M2、M3とすると、 $M1/M3$ が1.3～2.5の範囲にあり、 $M2/M3$ が2～4の範囲にある、

ことを特徴とする分岐状ブロック共重合体を含有するブロック共重合体混合物。

2. 分岐状ブロック共重合体を65～90質量%含有することを特徴とする請求項1記載のブロック共重合体混合物。

3. S1、S2及びS3の総モル数に対するS1のモル数の割合が、2～30モル%の範囲にあることを特徴とする請求項1または2記載のブロック共重合体混合物。

4. 重合体ブロックS1、S2及びS3の混合物のゲルパーミエーションクロマトグラムにおいて、S1に対応するピークトップ分子量M1が8万～22万、S2に対応するピークトップ分子量M2が1.4万～2.5万、S3に対応するピークトップ分子量M3が0.3万～1.2万の範囲にあることを特徴とする請求項1～3いずれかに記載のブロック共重合体混合物。

5. 分岐状ブロック共重合体を含有するブロック共重合体混合物のゲルパーミエーションクロマトグラムにおいて、下記(a)および(b)を満たすピークのなかでピークトップ分子量が最小の値を有するピークの、分子量分布(M_w/M_n)が1.03未満であることを特徴とする請求項1～4いずれかに記載のブロック共重合体混合物。

(a) ピークトップ分子量が2万～5万の範囲にある。

(b) 全ピーク面積に対する面積割合が3～15%の範囲にある。

6. 分岐状ブロック共重合体を含有するブロック共重合体混合物のゲルパーミエーションクロマトグラムにおいて、ピークトップ分子量が20万～38万の範囲にあるピークのなかで最大の値を有するピークの、全ピーク面積に対する面積割合が2～10%であることを特徴とする請求項1～5いずれかに記載のブロック共重合体混合物。

7. ビニル芳香族炭化水素を単量体単位とする重合体ブロックと共役ジエンを単量体単位とする重合体ブロックからなる共重合体S1-B、S2-B及びS3-Bの混合物のゲルパーミエーションクロマトグラムにおいて、S1-B、S2-B及びS3-Bに対応する成分のピークトップ分子量をそれぞれM4、M5、M6とすると、 $M4/M6$ が4.5～9の範囲にあり、 $M5/M6$ が1.3～1.8の範囲にあることを特徴とする請求項1～6いずれかに記載のブロック共重合体混合物。

8. 分岐状ブロック共重合体を含有するブロック共重合体混合物のゲルパーミエーションクロマトグラムにおける最大ピーク面積を与える成分のピークトップ分子量が17万～30万の範囲にあることを特徴とする請求項1～7いずれかに記載のブロック共重合体混合物。

9. エポキシ化油脂を用いてカップリングさせてなることを特徴とする請求項1～8いずれかに記載のブロック共重合体混合物。

10. エポキシ化油脂がエポキシ化大豆油であることを特徴とする請求項9に記載のブロック共重合体混合物。

11. 分岐状ブロック共重合体におけるエポキシ化油脂残基に存在する開環したエポキシ基残基のモル数の比が、エポキシ化油脂残基に存在するエポキシ基及び該開環したエポキシ基残基の合計のモル数に対して、0.7未満であることを特徴とする請求項9または10に記載のブロック共重合体混合物。

12. 請求項1～11に記載のブロック共重合体混合物と、それら以外の熱可塑性樹脂を含有する熱可塑性樹脂組成物。

13. それら以外の熱可塑性樹脂がスチレン系樹脂である請求項12に記載の熱可塑性樹脂組成物。

要 約 書

透明性と耐衝撃性のバランスに優れ、特に高剪断下で射出成形を行なった成形品に異方性を生じ難くすることにより、耐衝撃性に優れた分岐状ブロック共重合体を含有するブロック共重合体混合物を提供すること。

分子量の異なる3種のビニル芳香族炭化水素を単量体単位とする重合体ブロックを有し、そのビニル芳香族炭化水素を単量体単位とする重合体ブロックS1、S2及びS3の混合物の分子量分布がある特定の範囲にあり、3種の該重合体ブロックS1、S2及びS3の混合物のゲルパーミエーションクロマトグラムにおいて、それぞれのピークトップ分子量をM1、M2、M3とすると、M1/M3及びM2/M3がある特定の範囲にあることを特徴とする分岐状ブロック共重合体を含有するブロック共重合体混合物。

1 / 1

図 1

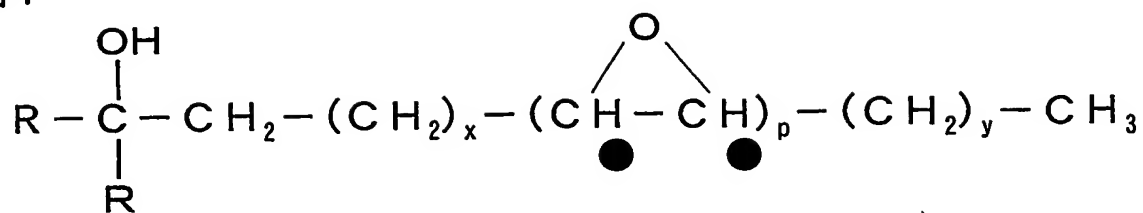


図 2

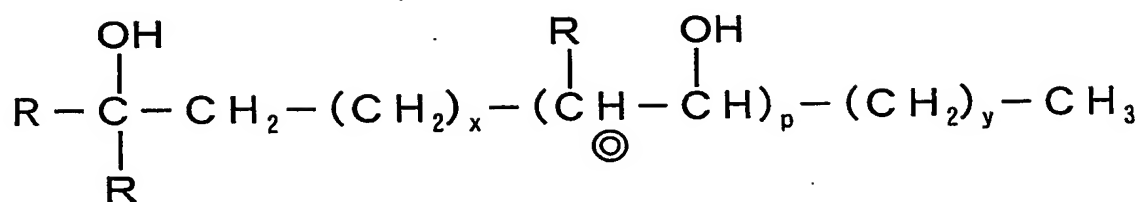
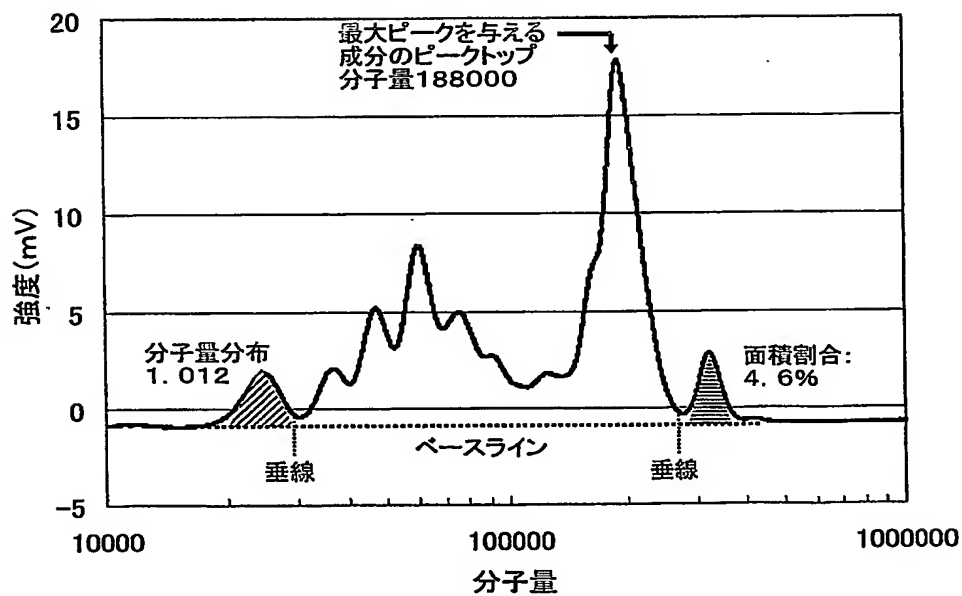


図 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/003752

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08F297/04, 8/00, C08L53/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08F297/04, 8/00, C08L53/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-26698 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 25 January, 2000 (25.01.00), Full text (Family: none)	1-13
A	JP 7-228647 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 29 August, 1995 (29.08.95), Full text (Family: none)	1-13
A	JP 64-81844 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 28 March, 1989 (28.03.89), Full text (Family: none)	1-13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
01 June, 2004 (01.06.04)Date of mailing of the international search report
22 June, 2004 (22.06.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/003752

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 3-26747 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 05 February, 1991 (05.02.91), Full text & DE 69007344 C	1-13
A	JP 8-231659 A (Shell Internationale Research Maatschappij B.V.), 10 September, 1996 (10.09.96), Full text & DE 69517290 D & EP 718330 A1 & US 5691420 A1	1-13

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C08F297/04, 8/00, C08L53/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C08F297/04, 8/00, C08L53/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2000-26698 A (電気化学工業株式会社) 2000. 01. 25, 全文献 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 7-228647 A (旭化成工業株式会社) 1995. 08. 29, 全文献 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 64-81844 A (日本合成ゴム株式会社) 1989. 03. 28, 全文献 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 3-26747 A (日本ゼオン株式会社) 1991. 02. 05, 全文献	1-13

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

01. 06. 2004

国際調査報告の発送日

22. 6. 2004.

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中島 庸子

4 J

8416

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) : 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名、及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	& DE 69007344 C JP 8-231659 A . (シエル・インターナショナル・リサーチ・マートスアツベ・イ・ベ・ー・ウ・エー) 1996. 09.10, 全文献 & DE 69517290 D & EP 718330 A1 & US 5691420 A1	1-13